

Your Ref.: Case 700 X-607

cited reference D.

(Extractive translation)

**Patent Laid-Open Gazette**

**Patent Laid-Open No.** Sho 51-13819

**Patent Laid-Open Date:** February 3, 1976

**Patent Application No.** Sho 49-85337

**Patent Application Date:** July 25, 1974

**Inventor:** Yasutaka Iwai

**Applicant:** Electrochemical Industry Inc.

**Title of the Invention:** Composition for use in alkali-proof glass fiber

**The claim:**

A composition used for alkali-proof glass fiber comprising 42-66 % by weight of SiO<sub>2</sub>, 5-30 % by weight of MgO and 5-50 % by weight of CaO.

Page (1), left column, lines 9-12 from the bottom

The present invention relates to a composition having high alkali resistance for use in glass fiber, in more detail, a glass composition which, among alkali-proof compositions having as main components SiO<sub>2</sub>, MgO and CaO, is easy to make into fiber.

Page (2), left column, lines 4-8

The present invention is directed to a composition that CaO having a large positive charge is added to a SiO<sub>2</sub>-MgO type composition, and based on the fact that the liquidous temperature of a SiO<sub>2</sub>-MgO-CaO three components system lowers sharply in the range of a certain composition and the liquid viscosity also reduces favourably for making fiber.

It is well-known that a low fusing temperature and low viscosity region is present, particularly, in a wide range around diopside which makes central composition. As a result of searching a relation between composition and alkali resistance from such a viewpoint, an alkali resistance region was found in the wide range around the above diopside.

According to the present invention, the alkali resistance region comprises as essential components 42-66 % by weight of SiO<sub>2</sub>, 5-30% by weight of MgO and 5-50 % by weight of CaO. With this region, an alkali-proof composition can be obtained in which an alkali elution rate is substantially 0 %.

⑩ 日本国特許庁

# 公開特許公報

特許庁長官 斎藤英輝 股

昭和47年7月25日

1. 発明の名称

耐アルカリ性ガラス繊維用組成物

2. 発明者

居 所 新潟県西頃坂町青柳字青柳2279番地  
電気化学工業株式会社青柳工場内

氏 名 岩井 篤道

3. 等 許 出 願 人

生 所 郵便番号100  
東京都千代田区有楽町1丁目10番地  
名 称 電気化学工業株式会社  
代表者 花岡 苏

4. 添付書類の目録

(1) 明細書	1通	方式 審査
(2) 図書 国本	1通	日本語

49-055337



## 明細書

1. 発明の名称

耐アルカリ性ガラス繊維用組成物

2. 特許請求の範囲

$\text{SiO}_2$  42 ~ 66 重量%、  $\text{MgO}$  5 ~ 30 重量%、  
 $\text{CaO}$  5 ~ 50 重量%からなる耐アルカリ性ガラス  
繊維用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐アルカリ性の高いガラス繊維用組成物、さらに詳しくは  $\text{SiO}_2$ 、  $\text{MgO}$ 、および  $\text{CaO}$  を成分とする耐アルカリ性組成物のなかで、とくに容易に纖維化しうるガラス組成物に関する。

合成樹脂強化用のガラス繊維はアルカリに侵食されやすいため、セメント複合材やけい酸カルシグム複合材として使用できない、このため現在もなお石綿繊維が補強材として用いられている。

しかし、石綿は天然産で供給に限界があること、人体に有害であるという観点から、人造の耐アルカリ性ガラス繊維への転換が急務である。

⑪特開昭 51-13819

⑫公開日 昭51(1976) 2.3

⑬特願昭 49-85337

⑭出願日 昭49(1974) 7.25

審査請求 未請求 全3頁

庁内整理番号

7417 41

⑮日本分類

21 A23

⑯Int.CI:

C03C 3/04  
C03C 13/00

本発明は、このような実情下において従来の石綿やガラス繊維より耐アルカリ性の優れたガラス繊維用組成物を提供することを目的とする。耐アルカリ性ガラス繊維として既に  $\text{SiO}_2$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  系  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{MgO}$  -  $\text{CaO}$  系、  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $\text{MgO}$  系等の組成物からなるものが知られている。

本発明は本質的に  $\text{SiO}_2$ 、  $\text{MgO}$ 、  $\text{CaO}$  の基本成分からなるガラス繊維である。

従来の石英ガラスワールはガラス形成酸化物である  $\text{SiO}_2$  一成分からなり、耐薬品性が優れていることは周知であるが、アルカリ性溶液には高温でかなり侵食される。

又、工業的に量産することは困難ためきわめて高価である。

一方、  $\text{SiO}_2$  に堿基性の網目構造酸化物  $\text{MgO}$  を作用させるに従い、溶融物の粘度は急勾配で下がり、  $\text{MgO}$  -  $\text{SiO}_2$  二成分からなるガラス組成附近で最も低い液相線温度を与える。この組成物を溶解して得たガラスの耐アルカリ性は石英ガ

特に干涉組成となるダイオプサイドのまわりには広範囲の低融点、低粘度範囲が存在することは周知であるが、この点に着目して組成と耐アルカリ性の関係を追求した結果、上記のダイオプサイドを中心に広範囲の耐アルカリ性領域を見出したものである。

本発明によれば耐アルカリ性領域として  $\text{SiO}_2 \sim 56$  重量%、 $\text{MgO} 5 \sim 30$  重量%、 $\text{CaO} 5 \sim 50$  重量%を必須成分とすればよく、その範囲ではアルカリ溶出率は実質的に 0% である耐アルカリ性を示す組成物を得ることができる。

ここでアルカリ溶出率はガラス又は纖維の耐アルカリ性を示す尺度で、ガラス又は纖維をメノウ乳鉢で 10g 以下の粉末にした試料 1g を 100°C の 1N-NaOH 液 50CC に浸漬して 1 時間処理し、次いで NaSCN 伊紙上で充分洗浄、水洗を繰返した後乾燥秤量する。

試料採取量を  $n_1$  g、乾燥後の重量を  $n_2$  g とするとアルカリ溶出率は次式で表わされる。

$$\text{アルカリ溶出率 (\%)} = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \times 100$$

アルカリ性ガラス組成物となり得る限り然認されるものであるが、酸化物含有量は限界的であり、アルカリ溶出率が実質的に 0% である高濃度の耐アルカリ性を維持するためには好ましいものではない。

以下に本発明の実施例について述べる。

#### 実施例

特級試薬  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  と 1 級試薬  $\text{MgO}$  を用いて第 1 表の如く 8 種の異なった組成となる様調合し、之をメノウ乳鉢に移し、メタノール長窓下で十分混合する。

こうして得た調合試料約 1g を白金ルツボに充填して 1600°C の温度で 30 分間溶融する。この溶融物を炉外に取り出して空冷させガラス塊を作成する。

次にこのガラス塊をメノウ乳鉢に移して 10g 以下の微粉末になる迄粉砕してアルカリ溶出テストに供する。

又、ガラス組成物の高温領域での溶融温度と粘性の関係を知るために次の方法を用いた。

ラスファルに比べかなり改良されるが、母液温度が通常のガラスに比べてかなり高く実用的に纖維化され得る物質ではない。

本発明は  $\text{SiO}_2$  -  $\text{MgO}$  系組成物に正電荷の大きい  $\text{CaO}$  を添加した組成物に関するもので、 $\text{SiO}_2$  -  $\text{MgO}$  -  $\text{CaO}$  三成分系の液相融解温度はある組成範囲で急速に低下すると共に液体の粘度も纖維化に有利に減少する事実に着目した。

即ち、本発明は前記成分を試薬配合して瓦式電気炉で熔融し、湯出しノズルを介して湯出しを行ない、その流下融体を回転円盤に受けて微少粒として分散後、さらにその円盤をとり巻むようにセットしたリングから 5 kg/cm<sup>2</sup> のニアード噴射させて纖維化することが可能である。

得られたガラス纖維の鉱物組成はダイオプサイドを中心にして、さらにラーストナイト、シードーワラストナイト、アケルモナイト、プロトエンストタイト並びにトリジマイトなどを含み、これが更に固溶化あるいは複合化合物となっているとみられる。

上記組成において  $\text{SiO}_2$  が 66 重量% を越えると粘性が大となり纖維化した際、纖維径が極めて太くなり纖維強度が小さくなり、 $\text{SiO}_2$  が 42 重量% 未満の場合には溶解温度がきわめて高くガラス化領域からはずれる傾向となり、纖維化が困難となる。

又、 $\text{MgO}$  が 50 重量% を越えるとフォルステライトを含むようになり、溶融が困難となり、逆に  $\text{MgO}$  が 5 重量% 未満ではアルカリ溶出率が高くなる。

さらに又、 $\text{CaO}$  が 50 重量% を越えると纖維の耐アルカリ性が劣化してくるし、 $\text{CaO}$  5 重量% 未満では溶解温度が高く、纖維化を困難にする。本発明においてガラスの溶融作業温度、纖維化時の粘性、並びに得られる纖維の強度特性の上から評価して好ましい組成範囲は  $\text{SiO}_2$  50 ~ 63 重量%、 $\text{MgO}$  10 ~ 23 重量%、 $\text{CaO}$  18 ~ 37 重量% である。

又、本発明に保る必須の 3 成分以外の酸化物の割合は、本発明の目的とする纖維化可能な物

即ち、調合試料にパライシオデンブン塩を加えて混練して小豆の大きさに丸めて $\#10$ ～ $\#20$ の熱電対の先端に取り付け、熱電対の球状接合部を覆り、

一方、加熱炉はその底部に石英ガラス製の窓き窓を設けておき、外側から炉内の状態を観察できるよう製作する。そして炉内に挿入した熱電対の先端が丁度窓き窓から見通せる様にセメントする。

この様にすれば加熱炉の昇温に伴う組成物の熱的変化の模様を肉眼で観察することができる。

組成と溶融開始温度及びアルカリ溶出率の結果を第1表に示す。

第1表

	組成(%)			溶融開始温度(℃)	アルカリ溶出率(%)
	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>		
実 験 例	地1	29.5	8.5	62.0	<0.1
	地2	25.5	12.5	52.0	<0.1
	地3	29.5	20.5	50.0	<0.1
	地4	20.0	23.6	57.0	<0.1
規 則 例	地5	18.0	19.5	62.5	0.2
	地6	36.5	12.0	51.5	<0.1
	地7	28.0	13.0	59.0	<0.1
	地8	25.0	19.0	56.0	<0.1

められる。

しかも本発明の組成物の範囲を好適にとれば溶融温度は通常のガラス織維の場合と同様であり、溶融操作は容易である。

又、織維化の温度を調節して粘性を適正に選べば長織維、短織維のいずれも製造することが可能である。

特許出願人 電気化學工業株式会社

## 比較例

本発明の比較例について述べる。

用いた試薬として特級 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を過剰としたて前述の実験例と同様の手順をふんだ。

石英ガラスワール、Aガラス織維、Cガラスペレットは市販品を用いた。

これらの結果を第2表に示す。

第2表

	組成(%)		溶融開始温度(℃)	アルカリ溶出率(%)
	Na <sub>2</sub> O	CaO		
地9	0	40.0	62.0	<0.7
地10	10.0	24.0	55.0	1.5
地11	石英ガラスワール		-	5.5
地12	Aガラス織維		-	1.5
地13	Cガラスペレット		-	1.5

第1表に示した実験例と、第2表に示した比較例を見ればわかるごとく、本発明のガラス織維組成物はアルカリ溶出率が0.2%以下であって石英ガラスワールや Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系、Na<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub>系組成物より優れていることが認

## 生所変更届

昭和50年1月23日

特許庁長官 資料実業局

- 1 事件の表示 昭和49年特許願第85337号
- 2 発明の名称 高アルカリ性ガラス織維用組成物
- 3 変更に係る表示
 

フリガナ 変更前の表示	ナヨダ クラクナヨウ 東京都千代田区有楽町1丁目10番地 郵便番号 100
フリガナ 変更後の表示	ナヨダ クラクナヨウ 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
- 4 変更原因および  
その発生年月日 昭和50年1月1日 住居表示実施
- 5 変更した者 事件との關係 事件出願人  

生 所 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 名 称 (329) 電気化學工業株式会社 代表者 代 球	ナヨダ クラクナヨウ デニキカカク 名 称 (329) 電気化學工業株式会社 代 球
--	---